

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 DEC 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 56 489.6

**Anmeldetag:**

3. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Construction Research & Technology GmbH, 83308  
Trostberg/DE

**Bezeichnung:**

Azetidin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung so-  
wie deren Verwendung

**IPC:**

C 07 D, C 08 G, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

A 9161  
03/00  
EDV-L

**BEST AVAILABLE COPY**

Kahle

Construction Research  
& Technology GmbH

83308 Trostberg

Trostberg, 12. November 2003

Unser Zeichen: S-MS-IPM-PAT

Dr. Schm-hg/lb

DCC 24

---

Azetidin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung  
sowie deren Verwendung

---

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Azetidin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als latente Härterkomponente für Harze, die gegenüber Aminen reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, insbesondere Polyurethan- und Polyepoxid-Harze.

Derartige latente Härterkomponenten werden insbesondere für feuchtigkeitserhärtende Polyurethanmassen bei der Herstellung von Dichtmassen, Klebstoffen und Beschichtungsmitteln eingesetzt. Entsprechend dem Stand der Technik sind schon eine ganze Reihe von latenten Härtern beschrieben worden, die jedoch alle den gravierenden Nachteil aufweisen, dass während der Härtingsreaktion leichtflüchtige organische Verbindungen freigesetzt werden, welche entweder die Umwelt belasten und/oder gesundheitlich problematisch erscheinen.

So werden gemäß der DE-OS 30 19 356 als Härter für Polyisocyanate Aldimin- und Oxazolidingruppen aufweisende Verbindungen beschrieben, die a) durch Umsetzung von Polyaminen mit einer Epoxidverbindung und b) der anschließenden Cyclisierung der in Stufe a) gebildeten Polyaminoalkohole mit Aldehyden hergestellt werden. Bei der Aushärtung dieser Aldiminooxazolidine mit Polyisocyanaten werden in Gegenwart von Wasser oder atmosphärischer Feuchtigkeit Aldehyde abgespalten, die unter Umständen eine starke Geruchsbelästigung darstellen und deshalb nur im Außenbereich eingesetzt werden können.

Aus der DE-OS 36 24 924 sind feuchtigkeitshärtende, lagerstabile Einkomponenten-Polyurethansysteme bekannt, die neben dem Polyurethan-Prepolymer als erfindungswesentliche Komponente ein Polyaldimin als Härter enthalten. Auch bei diesen Polyurethansystemen werden während der Härtung Aldehyde abgespalten, wodurch eine Anwendung für den Innenbereich von vornherein ausgeschlossen ist. Ein weiterer Nachteil bei diesen Polyurethan-Systemen ist die Tatsache, dass die entsprechenden Polyurethan-Prepolymere eine relativ hohe Viskosität

7

aufweisen, so dass zur Verminderung der Viskosität Malonsäurediethylester zugesetzt werden müssen.

Entsprechend der DE-OS 40 21 659 werden Bisoxazolane als Härter für Polyurethansysteme empfohlen, die durch Umsetzung von Diethanolamin mit Aldehyden hergestellt werden. Zwar können auf diese Weise niedrigviskose und lösemittelfreie Produkte zur Verfügung gestellt werden, doch spalten auch diese Bisoxazolane während der Härtingsreaktion pro Mol Härter zwei Mol Aldehyd ab, was mit den bereits vorstehend beschriebenen Nachteilen verbunden ist. Des Weiteren werden in der EP-A 291 850 Polyurethan-Einkomponenten-Systeme beschrieben, die neben dem Polyurethan-Prepolymer einen latenten Härter aus der Gruppe Oxazolidine, Enamine und Azomethine, vorzugsweise Ketimine und/oder Aldimine enthalten. Auch diese Verbindungen spalten bei der Hydrolyse in Gegenwart von Feuchtigkeit unerwünschte Aldehyde oder Ketone ab. Außerdem müssen den Polyurethan-Prepolymeren bzw. Polyurethan-Einkomponenten-Systemen zur Verminderung des Viskositätsanstiegs Malonsäurediethylester in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% zugesetzt werden.

Gemäß der WO 95/11 933 werden Aldimin-Oxazolidine offenbart. Neben der relativ aufwendigen Herstellung muss die Freisetzung von Aldehyden bei der Härtingsreaktion dieser Verbindungen als besonders nachteilig angesehen werden.

Schließlich sind aus der EP-A 947 529 Polyurethan-Prepolymere bekannt, die neben den Isocyanat-Gruppen noch latente Aminogruppen aufweisen. Die Herstellung dieser Polyurethan-Prepolymere erfolgt durch Addition eines Amino-Aldimins oder eines Cycloaminals an die Isocyanatgruppe eines Polyurethan-Polymers. Auch bei diesem Polyurethan-System lässt sich die Abspaltung von Benzaldehyd während der Härtingsreaktion mit Hilfe von Wasser oder Luftfeuchtigkeit nicht vermeiden.

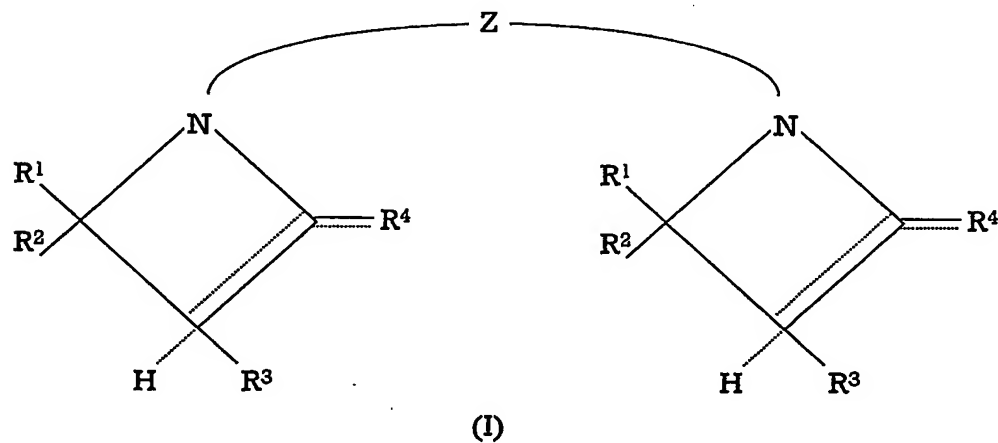
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine latente Härterkomponente für Harze mit für Amine reaktiven funktionellen

Gruppen bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern während der feuchtigkeitsinduzierten Härtung keine leichtflüchtigen organischen Verbindungen abspaltet, gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzt und relativ einfach und kostengünstig hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch Azetidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 gelöst.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass mit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Härterkomponente während der Härtungsreaktion überhaupt keine organischen Verbindungen abgespalten werden. Außerdem lassen sich die entsprechenden latenten Härter gut mit allen gängigen Isocyanat- bzw. Epoxid-funktionellen Systemen formulieren, wobei die entsprechenden Härter/Harz-Umsetzungsprodukte eine sehr gute Lagerstabilität über einen längeren Zeitraum aufweisen, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

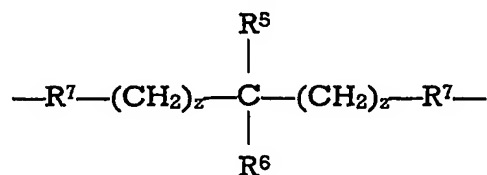
Erfindungsgemäß wird als latente Härterkomponente ein Azetidin-Derivat der allgemeinen Formel (I) eingesetzt,



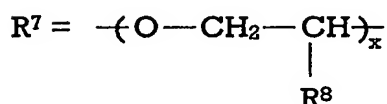
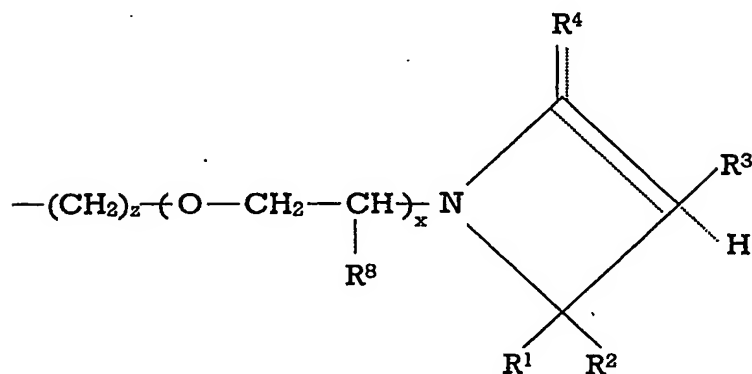
wobei

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder Alkylaryl mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppen

Z = C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>-Cycloalkyliden, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Arylen sowie



R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> = H, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,



R<sup>8</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

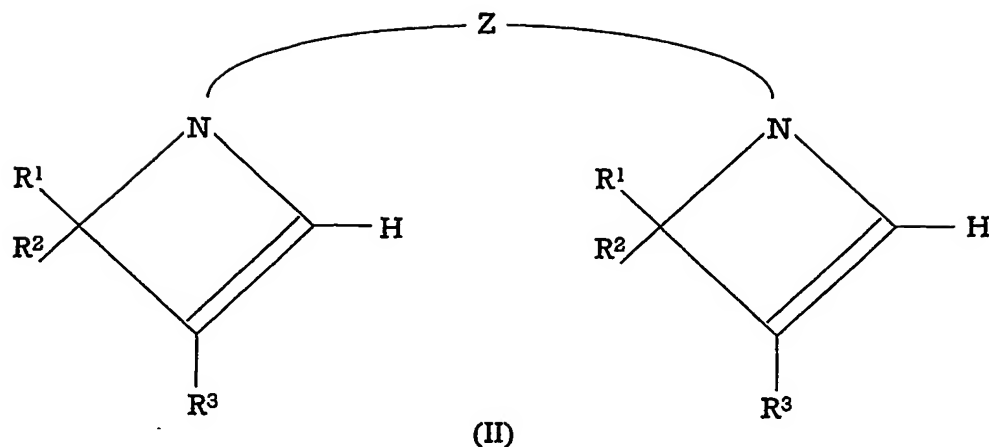
z = 0 oder 1

x = 0 bis 100

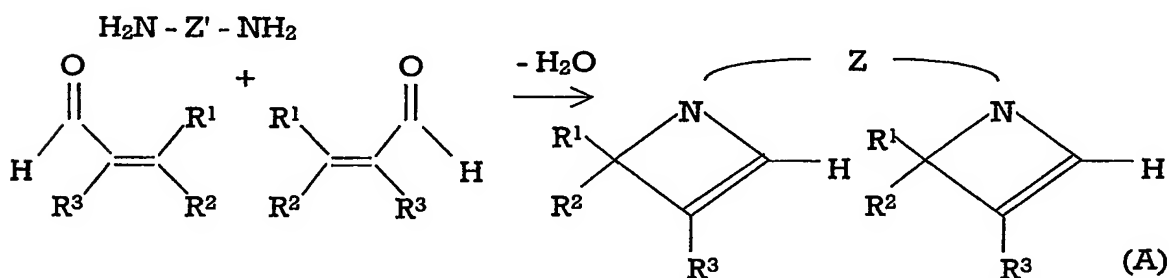
bedeuten.

Bevorzugte Alkylreste, die entweder linear oder verzweigt sein können, sind C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Bei den Cycloalkylresten sind Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen und bei den Arylresten Phenyl- und Naphthylgruppen als bevorzugt anzusehen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden vor allem Azetidin-Derivate der allgemeinen Formel (II) eingesetzt,

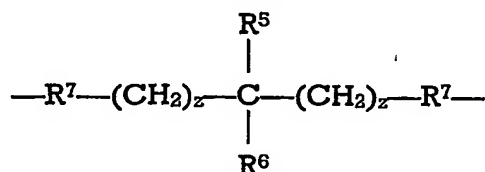


wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $Z$  oben genannte Bedeutung besitzen. Die Azetidin-Derivate gemäß der Formel (II) sind sehr einfach durch Umsetzung von einem Mol des Polyamins der Formel  $H_2N-Z'-NH_2$  mit zwei Mol eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds der Formel  $R^1R^2C=CR^3CHO$  entsprechend der Gleichung (A) herstellbar, wobei unter Wasserabspaltung die Cyclisierung zum Bis-Azetidin-Derivat erfolgt:

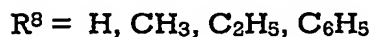
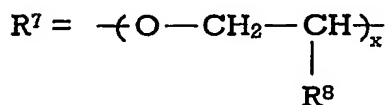
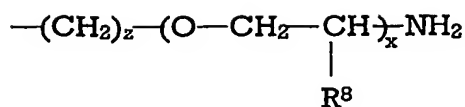


$Z'$  hat hierbei folgende Bedeutung:

$C_2$ - $C_{25}$ -Alkyliden,  $C_5$ - $C_{25}$ -Cycloalkyliden,  $C_6$ - $C_{24}$ -Arylen sowie

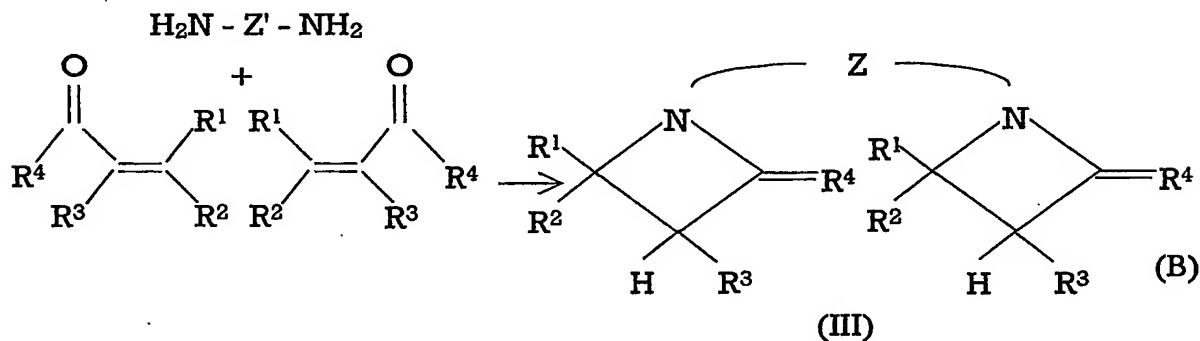


$R^5$  und  $R^6$  = H,  $CH_2OH$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_6H_5$ ,



Für den Fall, dass das Polyamin  $\text{NH}_2\text{---Z'---NH}_2$  drei oder vier  $\text{NH}_2$ -Gruppen aufweist, können durch Umsetzung mit drei oder vier Mol des  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Aldehyds die entsprechenden Tris- oder Tetrakis-Azetidine hergestellt werden.

Bei der Umsetzung eines Mols des Polyamins  $\text{H}_2\text{N---Z'---NH}_2$  mit zwei Mol eines  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketons der Formel  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C---CR}^3\text{---COR}^4$  entsprechend der Gleichung (B) entstehen Bis-Azetidin-Derivate der allgemeinen Formel (III):



Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass das Polyamin  $\text{NH}_2\text{---Z'---NH}_2$  drei oder vier  $\text{NH}_2$ -Gruppen aufweist. In diesen Fällen werden durch Umsetzung von 1 Mol des Polyamins mit drei oder vier Mol des  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketons  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C---CR}^3\text{---COR}^4$  die entsprechende Tris- oder Tetrakis-Azetidine erhalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Azetidin-Derivate ist relativ unproblematisch und kann durch Umsetzung des Polyamins mit dem



$\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyd oder Keton in Gegenwart eines organischen Lösemittels, insbesondere Toluol, im Temperaturbereich von 20 bis 150 °C unter Wasserabscheidung erfolgen.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Diazepin-Derivate eignen sich hervorragend als latente Härterkomponente für Harze mit funktionellen Gruppen, die gegenüber Aminen reaktiv sind.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Diazepin-Derivate für die Härtung von Polyurethan- und/oder Epoxidharzen eingesetzt.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ohne weiteres möglich, die Diazepin-Derivate bei anderen Polymersystemen wie z.B. Polyacrylaten oder anderen Polymerverbindungen zu verwenden, die mindestens eine gegenüber Aminen reaktive Gruppe aufweisen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei das Diazepin-Derivat der Formel I über das sekundäre Amin an das zu härtende Harz addiert. Bei Feuchtigkeitseinwirkung wird dann der Azetidin-Ring hydrolytisch geöffnet und das dabei entstehende sekundäre Amin kann schließlich mit den reaktiven funktionellen Gruppen des zu härtenden Harzes abreagieren.

Diese Aushärtung des Gemisches bestehend aus Härterkomponente und Harz erfolgt vorzugsweise im Temperaturbereich von 5 bis 80 °C.

Die Menge der eingesetzten Härterkomponente ist relativ unkritisch, doch hat es sich aus wirtschaftlichen Gründen als besonders vorteilhaft erwiesen, das erfindungsgemäß vorgeschlagene Azetidin-Derivat in einer Menge von 0,01 bis 150 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des zu härtenden Harzes zu verwenden.

Aufgrund der besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Härterkomponente wie gute Herstellbarkeit, hohe Umweltfreundlichkeit (es werden keine flüchtigen Verbindungen während der Härtung abgespalten) sowie gute Lagerstabilität der Harz/Härter-Gemische eignen sich Azetidin-Derivate gemäß Formeln (I) bis (III) hervorragend für einkomponentige,

feuchtigkeitserhärtende Polymermassen, die vor allem für die Herstellung von Dichtmassen, Klebstoffen und Beschichtungsmitteln von besonderem Interesse sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

## Beispiele

Alle Beispiele wurden unter Luftausschluss in Stickstoffatmosphäre hergestellt.

### Beispiel 1 A

Herstellung eines Bis-azetidins auf Basis von Jeffamin D-230

In einem Reaktionsgefäß mit Wasserabscheider werden 30 g (0,306 mol) Mesityloxid, 33,48 g (0,146 mol) Jeffamin D-230 (Firma Huntsman), 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 g abs. Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei Siedetemperatur gehalten, bis kein Wasser mehr über den Wasserabscheider entfernt werden kann (Theorie: 5,24 g Wasser). Anschließend wird das Toluol vollständig entfernt. Man erhält ein leicht orangefarbenes öliges Produkt.

### Beispiel 1 B

Herstellung eines NCO-haltigen Prepolymers mit dem Bisazetidin-Härterderivat aus Bsp. 1A

In einem Reaktionsgefäß werden 250 g (0,125 mol) Polypropylenglycol Dow Voranol P2000 (von der Firma Dow) mit 55,55 g (0,25 mol) Isophorondiisocyanat und 0,1 g T12-DBTL bei 85°C gehalten, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,44 Gew.-% erreicht ist.

Anschließend werden in 300,0 g des NCO-haltigen Prepolymer bei Raumtemperatur 48,0 g (0,123 mol) Bisazetidin-Derivat aus Bsp. 1A eingerührt.

Das erhaltene Produkt ist harzig, durchsichtig klar und besitzt eine schwache orange Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es in kurzer Zeit ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch. Auch in der Dickschichtanwendung erfolgt eine vollständige Durchhärtung.

**Beispiel 1 C**

Herstellung eines NCO-haltigen Prepolymers mit dem Bisazetidin-Härterderivat aus Bsp. 1A

In einem Reaktionsgefäß werden 250 g (0,125 mol) Polyproylenglycol Dow Voranol P2000 (von der Firma Dow) mit 43,54 g (0,25 mol) Toluoldiisocyanat und 0,1 g T12-DBTL bei 85°C gehalten, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,58 Gew.-% erreicht ist.

Anschließend werden in 250,0 g des NCO-haltigen Prepolymer bei Raumtemperatur 40,0 g (0,102 mol) Bisazetidin-Derivat aus Bsp. 1A eingerührt.

Das erhaltene Produkt ist harzig, durchsichtig klar und besitzt eine schwache orange Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch. Auch in der Dickschichtanwendung erfolgt eine vollständige Durchhärtung.

**Beispiel 2 A**

Herstellung eines Bis-azetidins auf Basis von 1,6-Hexamethyldiamin

In einem Reaktionsgefäß mit Wasserabscheider werden 30 g (0,306 mol) Mesityloxid, 16,91 g (0,146 mol) 1,6-Hexamethyldiamin, 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 g abs. Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei Siedetemperatur gehalten, bis kein Wasser mehr über den Wasserabscheider entfernt werden kann (Theorie: 5,24 g Wasser). Anschließend wird das Toluol vollständig entfernt.

**Beispiel 2 B**

Herstellung eines NCO-haltigen Prepolymers mit dem Bisazetidin-Härterderivat aus Bsp. 2A

In einem Reaktionsgefäß werden 250 g (0,125 mol) Polyproylenglycol Dow Voranol P2000 (von der Firma Dow) mit 42,05 g (0,25 mol) 1,6-

Hexamethyldiisocyanat und 0,1 g T12-DBTL bei 85°C gehalten, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,60 Gew.-% erreicht ist.

Anschließend werden in 250 g des NCO-haltigen Prepolymer bei Raumtemperatur 28,33 g (0,102 mol) Bisazetidin-Derivat aus Bsp. 2A eingerührt.

Das erhaltene Produkt ist harzig, durchsichtig klar und besitzt eine schwache gelbliche Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch. Auch in der Dickschichtanwendung erfolgt eine vollständige Durchhärtung.

#### Beispiel 2 C

Herstellung eines NCO-haltigen Prepolymers mit dem Bisazetidin-Härterderivat aus Bsp. 2A

In einem Reaktionsgefäß werden 250 g (0,125 mol) Polyproylenglycol Dow Voranol P2000 (von der Firma Dow) mit 65,59 g (0,25 mol) H12MDI und 0,1 g T12-DBTL bei 85°C gehalten, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,33 Gew.-% erreicht ist.

Anschließend werden in das NCO-haltige Prepolymer bei Raumtemperatur 35,78 g (0,129 mol) Bisazetidin-Derivat aus Bsp. 2A eingerührt.

Das erhaltene Produkt ist harzig, durchsichtig klar und besitzt eine schwache gelbliche Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch. Auch in der Dickschichtanwendung erfolgt eine vollständige Durchhärtung.

#### Beispiel 2 D

Formulierung eines Epoxy-funktionellen Harzes mit dem Bisazetidin-Härterderivat aus Bsp. 2A

Bei 40°C werden in 250 g (0,735 mol) Bisphenol-A-diglycidylether 203,2 g (0,735 mol) Bisazetidin-Derivat aus Bsp. 2A homogen eingerührt.

Das erhaltene Produkt ist viskos, durchsichtig klar und besitzt eine schwache gelbliche Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch.

### Beispiel 3 A

Herstellung eines Tris-azetidins auf Basis von Jeffamin T-403

In einem Reaktionsgefäß mit Wasserabscheider werden 30 g (0,306 mol) Mesityloxid, 45,85 g (0,102 mol) Jeffamin T-403 (Firma Huntsman), 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 g abs. Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei Siedetemperatur gehalten, bis kein Wasser mehr über den Wasserabscheider entfernt werden kann (Theorie: 5,50 g Wasser). Anschließend wird das Toluol vollständig entfernt. Man erhält ein leicht orangefarbenes harziges Öl.

### Beispiel 3 B

Herstellung eines NCO-haltigen Prepolymers mit dem Tris-azetidin-Härterderivat aus Bsp. 3A

In einem Reaktionsgefäß werden 250 g (0,125 mol) Polyproylenglycol Dow Voranol P2000 (von der Firma Dow) mit 42,05 g (0,25 mol) 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und 0,1 g T12-DBTL bei 85°C gehalten, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,60 Gew.-% erreicht ist.

Anschließend werden in das NCO-haltige Prepolymer bei Raumtemperatur 57,66 g (0,0835 mol) Tris-azetidin-Derivat aus Bsp. 3A eingerührt.

Das erhaltene Produkt ist harzig, durchsichtig klar und besitzt eine schwache orange Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch. Auch in der Dickschichtanwendung erfolgt eine vollständige Durchhärtung.

**Beispiel 3 C**

**Formulierung eines Epoxy-funktionellen Harzes mit dem Tris-azetidin-Härterderivat aus Bsp. 3A**

Bei 40°C werden in 250 g (0,735 mol) Bisphenol-A-diglycidylether 338,26 g (0,490 mol) tris-azetidin-Derivat aus Bsp. 3A homogen eingerührt. Das erhaltene Produkt ist viskos, durchsichtig klar und besitzt eine schwache gelbliche Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch.

**Beispiel 4 A**

**Herstellung eines Tris-azetidins auf Basis von Jeffamin T-403**

In einem Reaktionsgefäß mit Wasserabscheider werden 30 g (0,357 mol) 3-Methylcrotonaldehyd, 53,50 g (0,119 mol) Jeffamin T-403 (Firma Huntsman), 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 200 g abs. Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei Siedetemperatur gehalten, bis kein Wasser mehr über den Wasserabscheider entfernt werden kann (Theorie: 6,42 g Wasser). Anschließend wird das Toluol vollständig entfernt. Man erhält ein leicht orangefarbenes harziges Öl.

**Beispiel 4 B**

**Herstellung eines NCO-haltigen Prepolymers mit dem Tris-azetidin-Härterderivat aus Bsp. 4A**

In einem Reaktionsgefäß werden 250 g (0,125 mol) Polyproylenglycol Dow Voranol P3000 (von der Firma Dow) mit 28,03 g (0,167 mol) 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und 0,1 g T12-DBTL bei 85°C gehalten, bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,52 Gew.-% erreicht ist.

Anschließend werden in das NCO-haltige Prepolymer bei Raumtemperatur 36,03 g (0,0556 mol) Tris-azetidin-Derivat aus Bsp. 4A eingerührt. Das erhaltene Produkt ist harzig, durchsichtig klar und besitzt eine schwache orange Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es

ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch. Auch in der Dickschichtanwendung erfolgt eine vollständige Durchhärtung.

#### Beispiel 5 A

Herstellung eines Bis-azetidins auf Basis von Jeffamin D-230

In einem Reaktionsgefäß mit Wasserabscheider werden 30 g (0,357 mol) 3-Methylcrotonaldehyd, 41,00 g (0,178 mol) Jeffamin D-230 (Firma Huntsman), 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 g abs. Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei Siedetemperatur gehalten, bis kein Wasser mehr über den Wasserabscheider entfernt werden kann (Theorie: 6,42 g Wasser). Anschließend wird das Toluol vollständig entfernt. Man erhält ein leicht orangefarbenes Öl.

#### Beispiel 5 B

Formulierung eines Epoxy-funktionellen Harzes mit dem Bis-azetidin-Härterderivat aus Bsp. 5A

Bei 40°C werden in 250 g (0,735 mol) Bisphenol-A-diglycidylether 266,25 g (0,735 mol) Bis-azetidin-Derivat aus Bsp. 5A homogen eingerührt. Das erhaltene Produkt ist viskos, durchsichtig klar und besitzt eine schwache gelbliche Färbung. Auf einer Glasplatte aufgestrichen härtet es ohne unangenehme Geruchsbelästigung vollständig durch.

#### Beispiel 6

Lagerstabilitätsprüfung

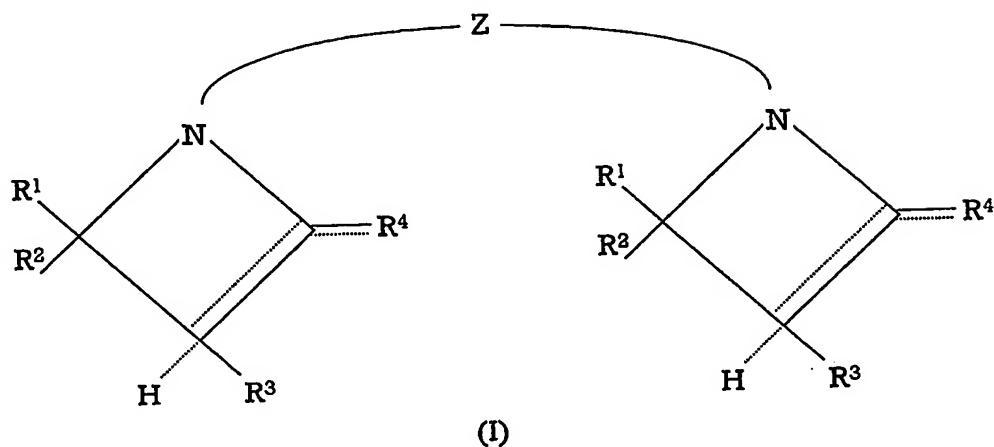
Die gemäß den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Gemische aus Prepolymeren und latenten Härtern werden einer Lagerung in geschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur (20-25°C) unterzogen und dabei folgende Ergebnisse erhalten:



Nach einer Lagerzeit von 12 Monaten bei einer Temperatur zwischen 20-25°C in licht- und luftdichten Gefäßen wurde bei allen Beispielen keine nennenswerte Farbveränderung festgestellt. Der Viskositätsanstieg über diesen Zeitraum war sehr gering (Anstieg um einen Faktor im Bereich von 1,1 - 1,3 gegenüber der Anfangsviskosität) und zeigte keinerlei Auswirkungen auf die Aushärtung bzw. die Verarbeitbarkeit.

Patentansprüche

## 1. Azetidin-Derivate der allgemeinen Formel (I)

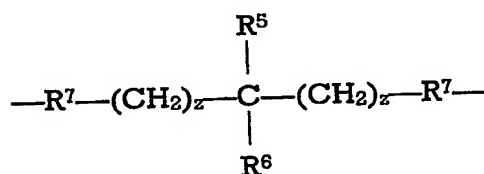


wobei

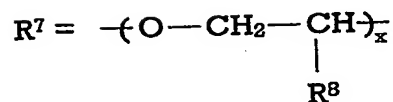
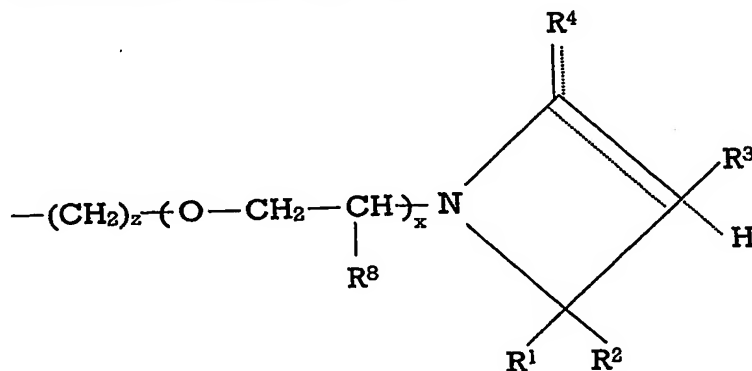
$R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder Alkylaryl mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppen

$R^4 = H, C_1$ - $C_6$ -Alkyl(iden)

$Z = C_2$ - $C_{25}$ -Alkyliden,  $C_5$ - $C_{25}$ -Cycloalkyliden,  $C_6$ - $C_{24}$ -Arylen sowie



$R^5$  und  $R^6 = H, CH_2OH, C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_6H_5$ ,



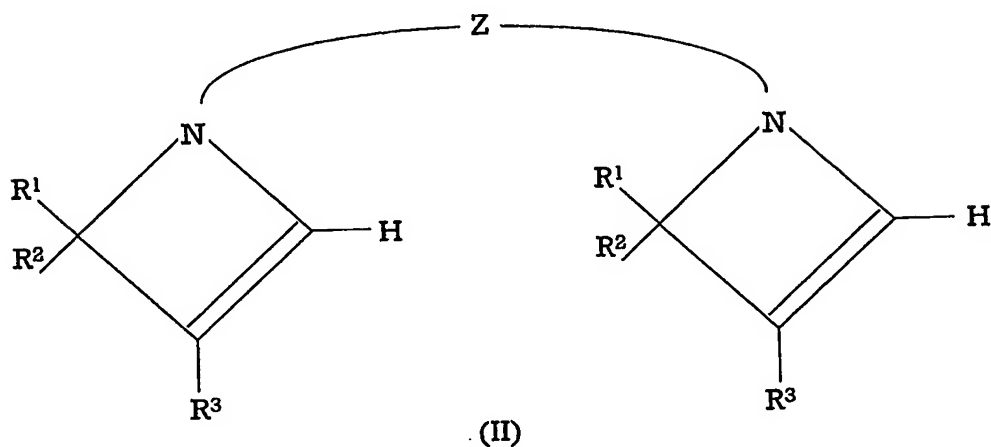
$R^8 = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$

$z = 0 \text{ oder } 1$

$x = 0 \text{ bis } 100$

bedeuten.

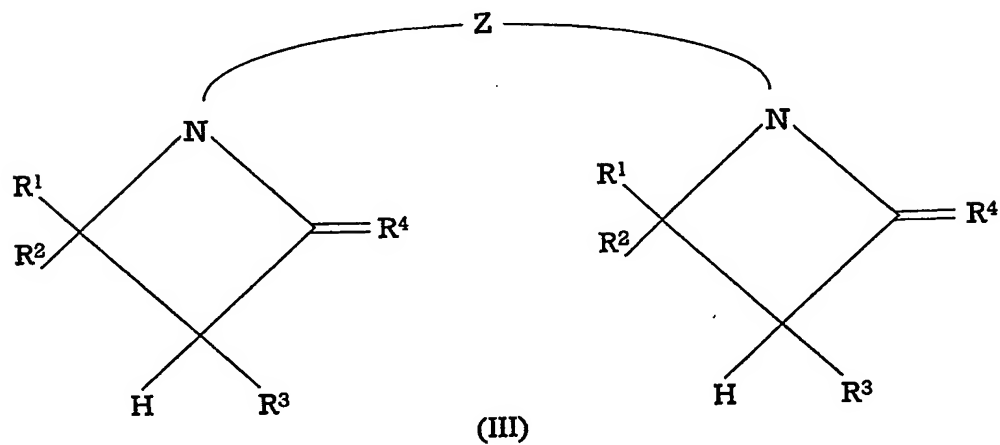
2. Azetidin-Derivate der allgemeinen Formel (II)



wobei

$R^1, R^2, R^3$  und  $Z$  oben genannte Bedeutung besitzen.

3. Azetidin-Derivate der allgemeinen Formel (III)



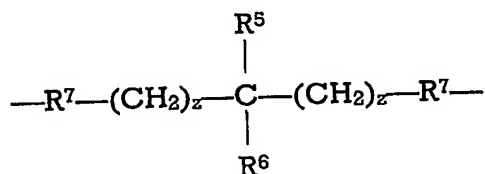
wobei

$R^1, R^2, R^3, R^4$  und  $Z$  oben genannte Bedeutung besitzen.

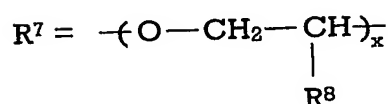
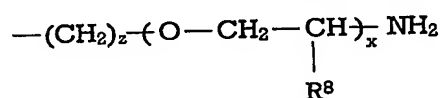
4. Verfahren zur Herstellung der Azetidin-Derivate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyamin der Formel

$\text{NH}_2\text{-Z'-NH}_2$  mit einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd der Formel  $\text{R}^1\text{R}^2\text{-C=CR}^3\text{CHO}$  oder einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton der Formel  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C=CR}^3\text{-COR}^4$  im Temperaturbereich von 20 bis 150 °C unter Wasserabscheidung umsetzt, wobei Z' für

$\text{C}_2\text{-C}_{25}$ -Alkyliden,  $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ -Cycloalkyliden,  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -Arylen sowie



$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6 = \text{H}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}, \text{C}_6\text{H}_5,$



$\text{R}^8 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$

$z = 0$  oder 1

$x = 0$  bis 100

stehen und  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  vorstehende Bedeutung besitzen.

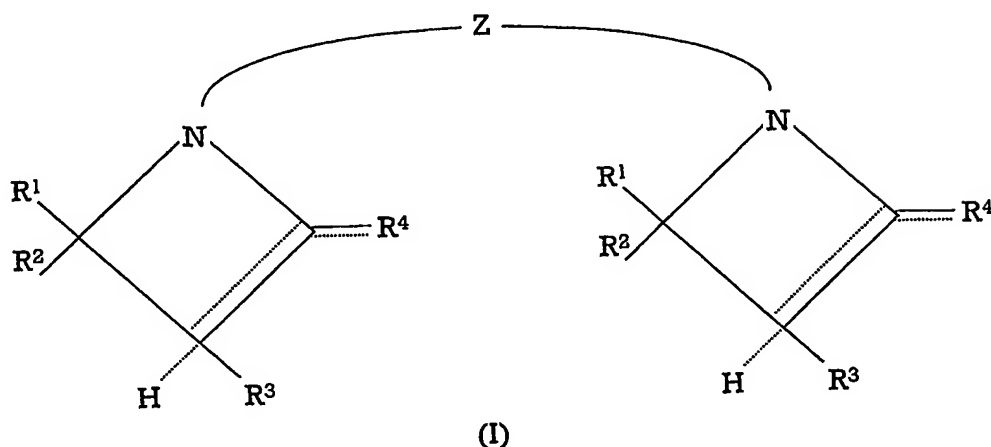
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösemittels, insbesondere Toluol, durchführt.
6. Verwendung der Azetidin-Derivate nach Anspruch 1 bis 3 als latente Härterkomponente für Harze mit gegenüber Aminogruppen reaktiven funktionellen Gruppen.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Azetidin-Derivat der Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) mit dem zu härtenden Harz vermischt, den Azetidin-Ring durch Feuchtigkeitseinwirkung hydrolytisch öffnet und das dabei

entstehende sekundäre Amin mit den reaktiven funktionellen Gruppen des zu härtenden Harzes abreagieren lässt.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als zu härtendes Harz Polyurethane oder Polyepoxide sowie Mischungen davon einsetzt.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Härterkomponente in einer Menge von 0,01 bis 150 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des zu härtenden Harzes verwendet.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aushärtung des Gemisches, bestehend aus Härterkomponente und Harz, bei einer Temperatur von 5 bis 80 °C und ggf. in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchführt.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Härterkomponente bei der Herstellung von (Boden-)Beschichtungen, Dicht- und Klebstoffen eingesetzt wird.

## Zusammenfassung

Es werden Azetidin-Derivate der allgemeinen Formel (I)



Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als latente Härterkomponente für Harze mit gegenüber Aminogruppen reaktiven funktionellen Gruppen beschrieben. Aufgrund der besonderen Vorteile der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Härterkomponente, wie gute Herstellbarkeit, hohe Umweltfreundlichkeit sowie ausgezeichnete Lagerstabilität der Harz/Härter-Gemische, eignen sich diese Azetidin-Derivate hervorragend für einkomponentige, feuchtigkeitserhärtende Polymermassen, die vor allem für die Herstellung von (Boden-)Beschichtungen, Dicht- und Klebstoffen von besonderem Interesse sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**